Ueber den
Hydroxyl-Harnstoff
und
einige Derivate desselben.

Eine
von der philosophischen Facultät der Universität Rostock
genehmigte
Promotionsschrift
von

W. F. C. Dresler,
Doctor der Philosophie.

Rostock.
Druck von Adler's Erben.
1868.

Seinem

hochverehrten ersten Lehrer in der Chemie

Herrn Dr. Carl Schnabel,

Director der Realschule I. Ordnung zu Siegen,

aus Dankbarkeit

der Verfasser.

C = 12
O = 16
S = 32

Einleitung.

Während man früher glaubte, daß die organischen Verbindungen hinsichtlich ihrer Bildungsweise fundamental verschieden seien von den unorganischen, daß nur die unorganischen Verbindungen künstlich darstellbar seien, die organischen aber nicht durch die Kunst, sondern ausschließlich unter dem Einfluß von Lebensthätigkeit in pflanzlichen oder thierischen Organismen gebildet würden, war die Entdeckung Wöhler's, den Harnstoff fast unmittelbar aus seinen Elementen zusammenzusetzen, sowohl epochemachend für die ganze Chemie, als auch folgenreich für unsere Ansichten über die Natur der organischen Verbindungen. Viele Ansichten sind seit jener Zeit über die Constitution der organischen Verbindungen und speziell über die chemische Constitution des Harnstoffs aufgestellt worden, ohne daß man zu einem allgemein anerkannten Resultate gekommen ist.

Im Jahre 1773 wurde der Harnstoff wahrscheinlich zum ersten Male durch H. M. Rouélle im Menschenharn beobachtet. Das „**extractum saponaceum urinae**" desselben ist unreiner Harnstoff gewesen.

Bestimmter wurde er im Jahre 1799 von Fourcroy und Vauquelin als Bestandtheil des menschlichen Harns erkannt und als „**urée**" d. i. Harnstoff bezeichnet.

Beinahe dreißig Jahre später, im Jahre 1828, entdeckte Wöhler, daß sich der Harnstoff auch auf künstlichem Wege erzeu=

gen lasse [1]), „daß bei der Vereinigung von Cyansäure mit Ammoniak Harnstoff entsteht, eine auch in so fern merkwürdige Thatsache, als sie ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen und zwar animalischen Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet."

Die erste Analyse wurde von Prout ausgeführt.

Er fand:

		Atome
Stickstoff	46,650	4
Kohlenstoff	19,975	2
Wasserstoff	6,670	8
Sauerstoff	26,650	2
	99,875	[2])

Hierbei sind die Atomgewichte von Berzelius zu Grunde gelegt; nämlich:

Stickstoff = 88,518; Kohlenstoff = 76,437
Wasserstoff = 6,2398; Sauerstoff = 100,00.

Eine später von Liebig und Wöhler ausgeführte Analyse gab folgende Resultate [3]):

Stickstoff	46,73
Kohlenstoff	20,02
Wasserstoff	6,71
Sauerstoff	26,54
	100,00

Wöhler betrachtete den Harnstoff als „wasserhaltiges cyanigsaures Ammoniak". Er sagt in einer seiner ersten Abhandlungen über diesen Gegenstand [4]): „Denn bekanntlich ist der Harnstoff, sowohl nach seiner Analyse, als nach seiner Synthese, so zusammengesetzt, daß er sich als wasserhaltiges cyanigsaures Ammoniak, als

$$\text{N̶ H̶}_3 + \text{C̶ N̶ O̶} + \dot{\text{H̶}}$$

betrachten läßt" — bemerkt jedoch weiter dazu [5]): „Ein bemerkens-

---

1) Wöhler. Pogg. Ann. 12. 253.
2) Annals of Philosoph. T. XI. p. 354.
3) Pogg. Ann. 15. 375.
4) Pogg. Ann. 15. 628.
5) Pogg. Ann. 15. 629.

werther Umstand in der Zusammensetzung des Harnstoffs ist es übrigens noch, daß dieser Körper, der sich als wasserhaltiges cyanigsaures Ammoniak betrachten läßt, auch als eine Verbindung von wasserfreiem cyanigsauren Ammoniak mit wasserfreiem basisch kohlensaurem Ammoniak angesehen werden kann (wenngleich beide Salze für sich in wasserfreiem Zustand nicht bestehen können). Man überzeugt sich davon leicht, wenn man die Formel für den Harnstoff drei Mal unter einander hinschreibt. Zwei Atome wasserfreies cyanigsaures Ammoniak lassen sich unmittelbar davon fortnehmen und es bleiben dann ein Atom Ammoniak, drei Atome Wasser und ein Atom cyaniger Säure zurück. Letztere bildet mit den drei Atomen Wasser ein Atom neutrales kohlensaures Ammoniak und dieses mit dem vorhandenen einen Atom Ammoniak wiederum zwei Atome wasserfreies basisch kohlensaures Ammoniak."

Dagegen spricht sich **Berzelius** aus [1]: „Das cyanichtsaure Ammoniak besteht, das Wasser zugerechnet, welches zur Umwandlung des Salzes in ein Ammoniumsalz erforderlich ist, aus:

$$\dot{\bar{N}}\,\bar{H}_4 + \dot{\bar{C}}\,\bar{N} \text{ oder } \bar{N}\,\bar{H}_3 + \dot{\bar{C}}\,\bar{N} + \dot{\bar{H}}$$

was ganz dieselbe Atomenanzahl, wie sie **Prout** im Harnstoff fand, anzeigt, wenn man sich erinnert, daß die durchgestrichenen Symbole doppelte Atome bedeuten. Allein Harnstoff ist dessen ungeachtet kein cyanichtsaures Ammoniak, sondern es haben sich darin die Elemente auf eine andere Weise vereinigt, so daß stärkere Basen kein Ammoniak mehr daraus entwickeln und Säuren keine cyanichte Säure mehr daraus entbinden; man kann also sagen, daß diese Substanzen von einem zusammengesetzten unorganischen Atom der zweiten Ordnung, von cyanichtsaurem Ammoniak, zu einem zusammengesetzten organischen Atom der ersten Ordnung übergegangen seien."

Dieses sind die Ansichten, welche aufgestellt wurden, kurze Zeit, nachdem der Harnstoff durch **Wöhler** künstlich dargestellt worden war. Andere Anschauungsweisen bildeten sich, als man

---

[1]) B. JB. IX. 266.

mehr Eigenschaften des Harnstoffs kennen gelernt hatte und namentlich, nachdem Wurtz die sogenannten „zusammengesetzten Harnstoffe", Harnstoffe, welche Alkoholradikale enthalten, darstellen lehrte.

Obgleich man bis jetzt vergeblich versucht hat, solche Harnstoffe direct, z. B. durch Erhitzen von Harnstoff mit Aethyljodid zu erhalten, so gelingt es doch leicht, sie durch Reactionen, welche der Bildung des normalen Harnstoffs völlig analog sind, hervorzubringen.

Wie sich nämlich Harnstoff bildet, wenn man Cyansäure auf Ammoniak einwirken läßt:

$$CNOH + NH_3 = CH_4N_2O$$

so bildet auf der einen Seite Cyansäure mit den Ammoniakbasen, welche Alkoholradikale enthalten, substituirte Harnstoffe, in welchen diese Alkoholradikale enthalten sind:

Cyansäure Aethylamin Aethyl-Harnstoff

$$CNHO + N(C_2H_5)H_2 = CH_3(C_2H_5)N_2O$$

Cyansäure Diäthylamin Di-Aethyl-Harnstoff

$$CNHO + N(C_2H_5)_2H = CH_2(C_2H_5)_2N_2O$$

und auf der andern Seite erhält man solche Verbindungen, wenn man die Aether der Cyansäure auf Ammoniak oder Ammoniakbasen einwirken läßt, z. B.:

Cyansäure-Aether Ammoniak Aethyl-Harnstoff

$$CNOC_2H_5 + NH_3 = CH_3(C_2H_5)N_2O$$

Cyansäure-Aether Aethylamin Di-Aethyl-Harnstoff

$$CNOC_2H_5 + N(C_2H_5)H_2 = CH_2(C_2H_5)_2N_2O$$

Hierbei ist jedoch zu bemerken, daß, wie Volhard nachgewiesen hat, die beiden entsprechenden Diäthylharnstoffe verschieden von einander sind, je nachdem sie

1) aus Cyansäure und Diäthylamin,

2) aus Cyansäure-Aether und Aethylamin

dargestellt worden sind, daß zwei isomere Diäthylharnstoffe existiren. Während nämlich der Erstere bei Einwirkung von Alkalien ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Diäthylamin entwickelt, liefert der Zweite bei gleicher Behandlung zwei Moleküle Aethylamin [1]).

[1]) Volhard. Compt. rend. I. II. 666.

Außer der eben erwähnten Metamerie der beiden Diäthyl-Harnstoffe (die auch für die Dimethyl-Harnstoffe von verschiedener Darstellung beobachtet worden ist) kommen bei den zusammengesetzten Harnstoffen noch andere Fälle von Isomerie vor. So ist der Aethylharnstoff isomer mit dem Dimethyl-Harnstoff, aber der erstere liefert als Zersetzungsprodukte ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Aethylamin, während der letztere zwei Moleküle Methylamin erzeugt.

Sehr merkwürdig ist es, daß es bis jetzt nicht gelungen ist, mehr als zwei Atome Wasserstoff in dem Harnstoff durch Alkoholradikale zu substituiren. Derartige Verbindungen darzustellen, ist von Wurtz[1]) und Bruening[2]) vergeblich versucht worden. Harnstoffe, welche Säureradikale enthalten, wurden 1854 gleichzeitig von Zinin[3]) und Moldenhauer[4]) entdeckt. Sie entstehen bei Einwirkung des Chlorids einer Säure auf Harnstoff, z. B.:

Acetylchlorid Harnstoff Acetylharnstoff

$$C_2 H_3 O Cl + C H_4 N_2 O = C N_2 H_3 (C_2 H_3 O) O + H Cl.$$

Der Erste, welcher die Ansicht, der Harnstoff sei das Amid der Kohlensäure, mit Entschiedenheit vertrat, war Natanson[5]). Er sagt, daß zwar schon mehrerseits vor längerer Zeit hervorgehoben worden sei, daß das chemische Verhalten des Harnstoffs mit dem eines hypothetischen Amids der Kohlensäure übereinstimmt. Die Frage über die chemische Constitution des Harnstoffs sei jedoch noch immer unentschieden gewesen, weil der Harnstoff bisher auf eine den Amiden analoge Weise noch nicht dargestellt werden konnte und weil er meistens Verbindungen bildet, in denen der Zahl der Aequivalente nach ein doppeltes Atom Carbamid enthalten sei.

Natanson bewies durch Versuche, daß zwei zur Darstellung der Amide allgemein anwendbare Methoden — nämlich die Ein-

---

[1]) Ann. 80. 350.
[2]) Ann. 104. 200.
[3]) Ann. Chem. Pharm. XCII. 403.
[4]) Ann. Chem. Pharm. XCIV. 100.
[5]) Ann. 98. 287 ꝛc. (1856.)

wirkung von Ammoniak auf den Aether und die Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid einer Säure — Harnstoff liefern, wenn man den Aether oder das Chlorid der Kohlensäure anwendet.

1) Erhitzte er Kohlensäure-Aethyläther mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bis 180 °, so wurde das bei 100 ° gebildete Urethan durch Einwirkung des überschüssigen Ammoniaks in Harnstoff verwandelt.

$$CO\,(OC_2H_5)_2 + NH_3 = CONH_2OC_2H_5 + C_2H_6O$$

Kohlensäureäthyläther Urethan

$$CONH_2OC_2H_5 + NH_3 = CO\,(NH_2)_2 + C_2H_6O$$

2) Brachte er vollkommen trockenes Ammoniakgas mit vollkommen trockenem Phosgengas zusammen, so bildete sich eine weiße Salzmasse, die er mit absolutem Alkohol auskochte, zur Trockne verdampfte und in wenig kaltem Wasser löste. In dieser Lösung konnte er durch Versetzen mit Salpetersäure Harnstoff nachweisen.

$$COCl_2 + (NH_3)_4 = CH_4N_2O + (NH_4Cl)_2$$

Regnault hatte im Jahre 1838 bei seinen Versuchen über die Einwirkung von Phosgengas auf Ammoniak auch eine weiße Salzmasse erhalten, in der er die beiden sich bildenden Substanzen nicht trennen konnte. Da die wässrige Lösung mit Salpetersäure keine Fällung gab, während beim Hinzubringen von Harnstoff sich salpetersaurer Harnstoff abschied, so folgerte Regnault damals, daß in der Mischung kein Harnstoff enthalten sei und daß Carbamid von Harnstoff verschieden sei.

Das Mißlingen der Regnault'schen Versuche hatte wahrscheinlich darin seinen Grund, daß er beide Gase nicht vollkommen trocken angewendet hatte. Eben die Schwierigkeit, dieser Bedingung zu entsprechen, macht, daß sich häufig nur so geringe Mengen Harnstoff neben Salmiak bilden, daß Ersterer durch Salpetersäure nicht nachgewiesen werden kann.

Nach der Ansicht Natanson's, daß der Harnstoff Carbamid sei, leitet derselbe, wie die übrigen Amide zweibasischer Säuren, sich ab von einem Doppelmolekül Ammoniak. Zwei Moleküle Ammoniak sind mit einander der Art verbunden, daß in denselben

das Radikal CO zwei Wasserstoffatome vertritt, von welchen je eines einem der beiden Ammoniakmoleküle angehört, wie es die Formel

$$\begin{matrix} NH_2 \\ CO \\ NH_2 \end{matrix}$$

symbolisch darstellt. — Der Harnstoff ist dann zu vergleichen mit dem Oxamid

$$\begin{matrix} NH_2 \\ C_2O_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Gegen diese Ansicht hat sich mehrfach Widerspruch erhoben. Von verschiedenen Chemikern sind andere, unter sich wieder verschiedene Formeln vorgeschlagen worden, die so ziemlich Alle im Wesentlichen darauf hinauslaufen, die Formel des Harnstoffs von Einem Molekül Ammoniak abzuleiten; dieses entspricht offenbar besser der Verbindungsweise des Harnstoffs mit Säuren, indem ein Molekül Harnstoff immer nur ein Aequivalent Säure sättigt.

Einer dieser Gegner ist Heintz. Dieser gab im Jahre 1857 (Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften von Giebel und Heintz, Bd. X.) dem Harnstoff die Formel:

$$N \left\{ \begin{matrix} CO \\ NH_4 \end{matrix} \right.$$

und zwar aus dem Grunde, weil er eine einsäurige Basis sei und die Formel dies Verhalten mit einbegreifen müsse, sondern auch der größeren Einfachheit willen und hauptsächlich, um zu zeigen, daß auch ammoniumartige Radikale an Stelle des Wasserstoffs im Ammoniak treten können.

In einer Arbeit „über einige Triglycocollamidsäurederivate und die Constitution der Harnstoffe“, welche er im vorigen Jahre veröffentlichte, sucht er jedoch zu beweisen, daß die Formel

$$N \left\{ \begin{matrix} N\,(CO, HH) \\ H \\ H \end{matrix} \right.$$

die richtige sei und zwar scheint ihm die Constitution des Triglycocollamidsäuretriamids den Entscheid zu bieten und er kommt zu dem Schlusse: „Der Harnstoff ist das Carbammonamin, das Amid der Carbaminsäure, wie das Oxäthylenammonamin das Amid des Glycocolls [1])."

Weltzien schreibt die Formel des Harnstoffs:

$$N \begin{cases} C_2 H_2 N O_2 \\ H \\ H \end{cases} \quad ^{2)}$$

$(C = 6. \quad O = 8.)$

Er versteht unter Harnstoffen [3]): „Ammoniakmoleküle, in welchen ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch Uret ersetzt sind", und dieses Uret ist das Ammoniummolekül der als Ammoniak geschriebenen Cyansäure [4]).

Kolbe hält den Harnstoff und das Carbamid für metamere Verbindungen und glaubt, daß die beiden isomeren Körper Carbamid und cyansaures Ammoniak, die beide bis jetzt noch nicht bekannt seien, sich durch Umlagerung der Bestandtheile in Harnstoff umsetzten.

Nach seiner Ansicht sprechen gegen die Annahme, der Harnstoff sei Carbamid, hauptsächlich der für das Amid der Kohlensäure unwahrscheinliche basische Charakter des Harnstoffs, die Entstehung und Zusammensetzung des Biurets, verschiedene mit jener Annahme schwer in Einklang zu bringende Bildungsweisen und das chemische Verhalten der isomeren zusammengesetzten Harnstoffe.

In seiner Arbeit „über den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen heißt es [5]): „So wenig es unter den von zwei Atomen Kohlensäure $\left\{ \begin{matrix} C_2 \ O_2 \\ C_2 \ O_2 \end{matrix} \right\} O_4$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140. 276.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 94. 106.

[3]) JB. von Liebig und Kopp. 1856. S. 701.

[4]) Weltzien. System. Zusammenst. der org. Verb. Braunschweig 1860. Einleitung S. 21.

[5]) Ann. 113. 326.

derivirenden Säuren, die durch Austausch von zwei extraradikalen Sauerstoffatomen gegen ein zweiatomiges Radikal entstanden sind, eine giebt, die nicht zweibasisch ist, ebensowenig scheint mir Grund zu der Annahme vorhanden zu sein, daß neben den von zwei Atomen Ammoniak derivirenden zweiatomigen Verbindungen noch solche existiren, deren Ammoniume einatomig sind. Ich kann daher die Ansicht nicht theilen, daß die Harnstoffe, das Melanilin und andere zwei Atome Stickstoff enthaltende Ammoniake wahre Diamine seien, ich halte dieselben vielmehr für Monoamine, worin eins der primären drei Wasserstoffatome durch ein Ammonium substituirt ist.

$$\text{Harnstoff} = N \begin{cases} [(C_2\ O_2)\ H_2]\ N \\ H \\ H \end{cases}$$

$$\text{Äthylharnstoff} = N \begin{cases} H \\ C_4\ H_5 \\ [(C_2\ O_2)\ H_2]\ N \end{cases} \quad \text{u. s. w.}$$

(In allen Kolbe'schen Formeln ist $C = 6$. $O = 8$.)

In neuerer Zeit hat Kolbe seine Ansicht geändert. Er faßt jetzt [1]) mit Dr. Volhard den Harnstoff so auf, daß das an Stelle eines typischen Ammoniak-Wasserstoffatoms fungirende Radikal nicht ein Ammonium von obiger Zusammensetzung sei, sondern das damit isomere Radikal der Carbaminsäure; $(C_2\ O_2)\ H_2\ N, O.\ H\ O$. Unter Carbaminsäureradikal $(C_2\ O_2)\ H_2\ N$ versteht er „die ungesättigte einwerthige Verbindung des zweiwerthigen Kohlensäureradikals $C_2\ O_2$, welche entsteht, nachdem die Sättigungscapacität desselben durch Vereinigung mit einem Atom Amid zur Hälfte befriedigt ist." Durch die Formel:

$$N \begin{cases} (C_2\ O_2)\ H_2\ N \\ H \\ H \end{cases}$$

giebt er diesem Gedanken einen symbolischen Ausdruck.

---

[1]) Ztschrft. für Chemie. N. F. III. 50.

Mittelst dieser Formel läßt sich der basische Charakter des Harnstoffs einfach erklären.

Da nämlich die amidirten Verbindungen selbst starker Säuren basische Eigenschaften haben, so muß es auch der Harnstoff, ein Ammoniak, in dem ein Atom Wasserstoff durch ein amidirtes Radikal vertreten ist, haben. Ebenso läßt sich daraus schließen, daß, da die Ammoniake, worin ein gewöhnliches Sauerstoffsäureradikal die Stelle von Wasserstoff einnimmt, indifferente Verbindungen, oder gar mit schwach sauren Eigenschaften begabt sind, auch das wirkliche Carbamid

$$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$$

indifferent sei.

Die Entstehung des Harnstoffs aus Cyanamid erklärt Kolbe so:

$$\left.\begin{matrix} C_2\;N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 2HO = \left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\,H_2\,N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

aus cyansaurem Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_4\,N \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\,H_2\,N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

aus Carbamid:

$$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2 = \left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\,H_2\,N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

aus Carbaminsäureäther und Ammoniak:

$$(C_2O_2)\,H_2N, O. C_2H_5\,O + H_3N = \left.\begin{matrix} (C_2O_2)\,H_2\,N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + C_4H_5O, HO.$$

Das Biuret faßt er auf als Ammoniak, worin zwei Atome Wasserstoff durch zwei Atome Carbaminsäureradikal substituirt sind:

$$2\left\{\left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\,H_2\,N \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N\right\} = \left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\,H_2\,N \\ (C_2\,O_2)\,H_2\,N \\ H \end{matrix}\right\} N + H_3\,N$$

Die zusammengesetzten Harnstoffe sind nach ihm gleichfalls einfache Substitutionsprodukte des Ammoniaks. Ihre Entstehung veranschaulicht er auf folgende Weise:

Cyansäurehydrat Aethylamin Aethylharnstoff

$$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\;H_2\,N \\ C_4\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Cyansäureäther Ammoniak Aethylharnstoff

$$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N + H_3\,N = \left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\;C_4\,H_5,\;H\,N \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

Diese Auffassung der Entstehung der zusammengesetzten Harnstoffe paßt sehr gut zu den praktischen Erfahrungen, welche man über diesen Gegenstand gemacht hat. Während die Auffassung, der Harnstoff sei das Diamid der Kohlensäure, durchaus keinen genügenden Grund auffinden läßt, daß sich nicht z. B. auch Tetraäthylharnstoff bilde:

$$\left.\begin{matrix} (C_2\,O_2) \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ (C_4\,H_5)_2 \\ (C_4\,H_5)_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

läßt die Auffassung Kolbe's nicht einmal eine solche Annahme zu. — Es muß eben mindestens „Ein typisches Wasserstoffatom in jenen Ammoniaken vorhanden sein, welches dann durch das primäre oder secundäre Carbaminsäureradikal substituirt wird, welches durch vorhergehende unmittelbare Vereinigung dieses Wasserstoffatoms mit Cyansäurehydrat oder Cyansäureäther entstanden ist."

Die Spaltung, welche die Harnstoffe durch Kalihydrat erfahren, erklärt er sich so, daß während die Elemente von zwei Atomen Wasser aufgenommen werden, gleichzeitig eine Abtrennung der Gruppe des Carbaminsäureradikals von der Ammoniakgruppe erfolgt. Letztere wird unter Aufnahme von einem Atom Wasserstoff wieder zu einem Ammoniak, erstere zu Kohlensäure und ebenfalls zu einem Ammoniak.

Hiernach müssen die beiden oben erwähnten Aethylharnstoffe beim Erhitzen mit Kalihydrat die nämlichen Zersetzungsprodukte liefern, während die beiden isomeren Diäthylharnstoffe, welche sich auf folgende Weise bilden:

Cyansäureäther Aethylamin Diäthylharnstoff

$$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\,C_4\,H_5,\,H\,N \\ C_4\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Cyansäurehydrat Diäthylamin Diäthylharnstoff

$$\left.\begin{matrix} C_2\,O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} (C_2\,O_2)\,H_2\,N \\ C_4\,H_5 \\ C_4\,H_5 \end{matrix}\right\} N$$

verschiedene Zersetzungsprodukte geben müssen; und in der That giebt der Erstere neben Kohlensäure zwei Atome Aethylamin, der Letztere ein Atom Diäthylamin und ein Atom Ammoniak.

Ob es gelingen würde, die beiden typischen Wasserstoffatome im Harnstoff direct durch Aethyl zu ersetzen, darüber läßt Kolbe noch Versuche anstellen. Er erwartet, daß durch Behandlung des Harnstoffs mit salpetersaurem Aethyloxyd Äthylharnstoff entsteht und daß bei diesem Proceß voraussichtlich die beiden, dem Carbaminsäureradikal angehörenden Wasserstoffatome unberührt bleiben.

Seine Ansicht, daß im Harnstoff an Stelle des einen typischen Ammoniak-Wasserstoffatoms das Radikal der Carbaminsäure fungire, hat Kolbe erst zu Anfang dieses Jahres veröffentlicht. Kurze Zeit darauf hat Claus eine Entgegnung [1]) geschrieben, in der er sagt, daß er noch nach der alten Ansicht Kolbe's den Harnstoff auffasse, in der er aber auch zugleich zu beweisen sucht, daß die Auffassung des Harnstoffs als Diamid der Kohlensäure vollständig die nämliche ist, sobald man für beide Anschauungsweisen in Betracht zieht, wie die einzelnen Affinitäten der Elementarbestandtheile sich sättigend gedacht werden.

Claus schreibt die Formel für den Harnstoff

$$\begin{matrix} CO \\ \| \\ NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \qquad (C = 12. \quad O = 16.)$$

---

[1]) Ztschrft. für Chemie. N. F. III. 155 u. s. w.

die mit der Kolbe's:

$$N\left\{\begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l} C_2\,O_2 \\ \quad H_2 \end{array}\right. \\ H \\ H \end{array}\right.$$

übereinstimmt, wenn man die Annahme von Radikalen vermeidet.

Claus geht in seiner Entgegnung aus von dem hypothesischen Kohlensäurehydrat der Formel:

$$C\left\{\begin{array}{l} O\,H \\ O \\ O\,H \end{array}\right.$$

Werden in dieser Formel die beiden Hydroxyle direct durch Amid substituirt, so entsteht das Carbamid;

$$C\left\{\begin{array}{l} N\,H_2 \\ O \\ N\,H_2 \end{array}\right.$$

wird dagegen erst ein Hydroxyl durch Amid vertreten, so entsteht Carbaminsäure:

$$C\left\{\begin{array}{l} N\,H_2 \\ O \\ O\,H \end{array}\right.$$

und aus dieser kann das Amid sich nur bilden, indem das zweite Hydroxyl durch Amid vertreten wird, wobei dieselbe Form resultirt, wie für das Carbamid.

Claus kommt aber auch zu demselben Resultate, wenn er die Kolbe'schen Formeln direct zu Grunde legt. Das wirkliche Carbamid schreibt Kolbe:

$$\left.\begin{array}{r} C_2\,O_2 \\ H_4 \end{array}\right\}N_2$$

Hierin kann der Zusammenhalt der beiden Ammoniakreste ($H_2\,N$) nur so gedacht werden, daß von jedem Stickstoffatome eine Affinität durch eine Kohlenaffinität des Radikals $(C_2\,O_2)''$ gebunden ist. In der Carbaminsäure $[(C_2\,O_2)(H_2\,N)]\,O.\,H\,O$ kann ebenso die Verwandtschaftseinheit des hypothetischen einatomigen Radikals

$(C_2\,O_2)\,H_2\,N$ nicht anders aufgefaßt werden, als von dem Kohlenstoffe herrührend. „Denn es ist in ihm nur Eine der nicht gebundenen Kohlenstoffaffinitäten des zweiatomigen Radikals $(C_2\,O_2'')$ durch das einatomige Radikal $H_2\,N$ gebunden und wenn nun auch die noch übrige Affinität durch Hinzutreten eines weiteren Amids gesättigt wird, so entsteht gewiß dasselbe Carbamid, mag man es $\left.\begin{matrix}(C_2\,O_2)\;H_2\,N\\ H_2\end{matrix}\right\}N$ oder $\left.\begin{matrix}C_2\;O_2\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2$ schreiben.“

Zu demselben Schlusse wird man kommen, wenn man auch nicht die Biatomität des hypothetischen Radikals $(C_2\,O_2)$ von nicht gesättigten Verwandschaftseinheiten des Kohlenstoffs herrühren läßt, jedenfalls sind die beiden Amide, sowohl im Carbamid, als auch im Carbaminsäureamid, durch die zwei Affinitäten des Radikals $(C_2\,O_2)''$ gebunden, da im zweiten Fall die wirkende Atomität des Carbaminsäureradikals $(C_2\,O_2)\,H_2\,N$ doch nur als übrig geblieben von dem Radikale $(C_2\,O_2)$ betrachtet werden kann. Wenn man nun zugiebt, daß, wenn die eine Atomität des Radikals $(C_2\,O_2)$ durch das einwerthige Radikal $(H_2\,N)$ gebunden ist, die wirkende Atomität des gepaarten Radikals $(C_2\,O_2)\,H_2\,N$ nicht mehr ganz die gleiche ist, wie eine der zwei wirkenden Atomitäten des Radikals $(C_2\,O_2)$, sondern modificirt, so wird man in der Auffassung von

$$\left.\begin{matrix}C_2\,O_2\\ H_4\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } \left.\begin{matrix}(C_2\,O_2)\;H_2\,N\\ H_2\end{matrix}\right\}N$$

zu keiner Verschiedenheit kommen, denn auch in dem Falle, für welchen man die Verbindung des Radikals $(C_2\,O_2)$ mit beiden Amiden auf einmal in Betracht zieht, wird man die gleiche Modificirung anerkennen müssen.

Vielleicht könnte man sagen, es sei nicht einerlei, ob man irgend ein organisches Radikal mit dem Rest $(H_2\,N)$ als Radikal zusammengetreten, oder in den sogenannten Typus Ammoniak für ein Wasserstoffatom eingetreten betrachtet. Aber es ist ja sowohl bei der einen, wie bei der andern Auffassung immer eine Stickstoffaffinität, die das Radikal bindet und diese ist nur das eine Mal

mit dem Radikal $(H_2 N)$ momentan ungebunden, dagegen das andere Mal durch Wasserstoff gebunden. „Nur die Verschiedenheit des Complexes, an welchen die Stickstoffaffinität des Restes $(H_2 N)$ gebunden ist, kann einen Unterschied in dem Functionswerthe der den letzteren bindenden Stickstoff- und Wasserstoffatome bedingen.“

Bei allen diesen Betrachtungen hat Claus von der Möglichkeit, daß die drei Affinitäten eines Stickstoffatoms nicht ganz gleichmäßig sein könnten, abstrahirt; da es keine Gründe giebt, die zu dieser Annahme zwingen. Zum Schlusse bemerkt er, daß auch er glaube, das wirkliche Carbamid

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

sei ein indifferenter Körper, da die basischen Eigenschaften, die sonst den Stickstoff-Wasserstoffverbindungen eigen sind, hier durch die directe Bindung mit einem der zwei Affinitäten durch Sauerstoff gesättigten Kohlenstoffatom aufgehoben, gewissermaßen neutralisirt seien.

Nach der Formel für den Harnstoff

$$\begin{array}{c} CO \\ \| \\ NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

„erklärt sich leicht für denselben die Natur eines basischen Körpers und zwar einer einatomigen Base, insofern in ihm ein dreiwerthiges Stickstoffatom mit zwei Wasserstoffatomen verbunden, zu Sauerstoff, oder zu einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatom nicht in so naher Beziehung steht, daß dadurch ein vollkommenes Aufheben der basischen Eigenschaften bedingt sein könnte.“

Ich habe im Vorstehenden die Ansichten verschiedener Chemiker über die Constitution des Harnstoffs etwas ausführlicher dargelegt, um zu zeigen, wie wenig Uebereinstimmung unter denselben herrscht,

trotzdem daß der Harnstoff ein verhältnißmäßig sehr einfach zusammengesetzter und gewiß auch schon vielfach untersuchter Körper ist. Es ist nicht meine Absicht, noch näher auf die einander widersprechenden Ansichten einzugehen, denn die Erfahrung lehrt, daß ein durch so mannigfache Besprechung doch nicht geschlichteter Streit nicht durch weitere rein theoretische Erörterungen erledigt wird. Nur experimentelle Forschungen sind nöthig zur Schlichtung desselben. Die im Nachstehenden beschriebenen Versuche wurden unternommen, um einen Beitrag zur Vermehrung unserer empirischen Kenntnisse über diesen so interessanten Körper zu liefern. Sie behandeln die Einwirkung der Cyansäure auf Hydroxylamin, ein substituirtes Ammoniak mit kohlenstofffreiem Radikal, und zeigen, daß dadurch ein substituirter Harnstoff mit kohlenstofffreiem Radikal entsteht.

Einwirkung von schwefelsaurem Hydroxylamin auf cyansaures Kalium.

Wenn man die Formel von einem Molekül Cyansäure und einem Molekül Hydroxylamin zusammenaddirt, so resultirt die Formel eines Körpers, der ein Atom Sauerstoff mehr enthält, als der Harnstoff, nämlich

$$\begin{array}{cccc} C & N & H & O \\ & N & H_3 & O \\ \hline C & N_2 & H_4 & O_2 \end{array}$$

Ein dieser Formel entsprechend zusammengesetzter Körper entsteht in der That bei Einwirkung von Cyansäure auf Hydroxylamin. — Ich schlage vor, denselben Hydroxyl-Harnstoff zu nennen.

Den einfachsten Ausgangspunkt, die Cyansäure mit dem Hydroxylamin zu vereinigen, würde man haben, wenn man zu einer Lösung von cyansaurem Barium die Lösung einer äquivalenten Menge von schwefelsaurem Hydroxylamin setzte. Es würde sich schwefelsaures Barium bilden und im Filtrat würde man wahrscheinlich eine Lösung des angegebenen Körpers erhalten.

Da ich jedoch in kürzerer Zeit keine genügende Menge cyansauren Bariums [1]) erhalten konnte, und ich beide Körper doch in

[1]) Das cyansaure Barium versuchte ich auf die Weise zu erhalten, daß ich zu cyansaurem Silber eine äquivalente Menge Chlorbarium brachte, beides längere Zeit unter häufigem Umschütteln auf einander einwirken ließ, das gebildete Chlorsilber abfiltrirte und das entstandene cyansaure Barium durch absoluten Alkohol im Filtrate ausfällte. — Versuche, welche ich im Kleinen anstellte, gaben das gewünschte Resultat; das cyansaure Barium jedoch in größerer Menge zu erhalten, war zu umständlich, da die Einwirkung nur sehr langsam vor sich geht. — Ich bemerke hier gelegentlich, daß das cyansaure Barium nach einer ausgeführten Analyse crystallwasserfrei ist.

wässriger Lösung hätte anwenden müssen, so brachte ich die wässrige Lösung äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Hydroxylamin und cyansaurem Kalium zusammen.

Das cyansaure Kalium stellte ich auf die von Wurtz angegebene Methode dar: Ein inniges Gemenge von zwei Theilen entwässertem Blutlaugensatz und einem Theil gut getrocknetem Braunstein erhitzte ich in kleinen Portionen in einem flachen eisernen Gefäß, bis sich die beginnende Reaction durch Schwarzwerden und Erglimmen der Masse zeigte, nahm das Gefäß kurze Zeit vom Feuer, fuhr dann mit dem Erhitzen fort, immer unter Umrühren, bis ein weicher Teig entstanden war. Diesen ließ ich erkalten und zog das gebildete cyansaure Kalium mit gewöhnlichem Alkohol aus und trocknete über Schwefelsäure.

Bringt man schwefelsaures Hydroxylamin und cyansaures Kalium zusammen, so zeigt sich im Allgemeinen Folgendes: Verreibt man die beiden Salze trocken mit einander, so kann man keine Einwirkung wahrnehmen, bringt man aber nur einen Tropfen Wasser hinzu, so tritt augenblicklich Gasentwickelung ein, während sich das Ganze bedeutend erhitzt, wie man schon bei kleinen Mengen, wenn man den Versuch in einem Proberöhrchen anstellt, beobachten kann. — Ich suchte bei meinen Versuchen die Erhitzung und Gasentwickelung so viel als möglich zu vermeiden.

Ich habe mehrere Male vergeblich versucht, den Körper $CH_4N_2O_2$ zu erhalten. Nachdem die wässrigen Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und cyansaurem Kalium vereinigt, das gebildete schwefelsaure Kalium durch absoluten Alkohol ausgefällt und abfiltrirt war, versuchte ich anfangs das Filtrat sehr vorsichtig durch Abdampfen zu concentriren. Ich erhielt bei meinen ersten Versuchen immer eine große Menge Harnstoff, den ich für sich und als salpetersaures Salz analysirt habe, daneben andere Producte, aus welchen aber nie ein gut charakterisirter Körper in hinreichender Quantität abgeschieden werden konnte.

Die Darstellung des Körpers $CH_4N_2O_2$ gelang schließlich nach folgender Methode: Ich löste beide Salze in möglichst wenig

Wasser. (Das schwefelsaure Hydroxylamin bildet leicht übersättigte Lösungen; man kann daher das Salz in sehr wenig siedendem Wasser lösen und dann sehr ruhig erkalten lassen; es scheiden sich erst nach langer Zeit wieder Krystalle aus.) Die beiden Lösungen wurden portionenweise unter Schütteln, am Besten, indem man das Gefäß durch Eis oder Schnee abkühlte, zusammengegossen. Es tritt dabei eine mäßige Erhitzung und eine, wenn auch nicht bedeutende, Gasentwickelung ein (unter den Gasen ist Ammoniak deutlich zu erkennen), zugleich scheiden sich Krystalle von schwefelsaurem Kalium ab. Die letzten Reste des gebildeten schwefelsauren Kaliums fällte ich durch ganz absoluten Alkohol (nicht käuflichen) aus und filtrirte ab. Das Filtrat versetzte ich mit absolutem Aether, wodurch sich eine syrupartige Schicht abschied, die ich, nachdem ich den darüber stehenden Aether abgegossen, wieder in absolutem Alkohol löste und wieder mit absolutem Aether versetzte. Diese Operation wiederholte ich mehrere Male.

Schließlich wurden alle ätherischen Lösungen vereinigt und mit mehr absolutem Aether versetzt, so lange noch eine Trübung entstand. Nach mehreren Tagen, während welcher Zeit ich häufig umschüttelte, setzten sich kleine weiße Kryställchen ab, die ich abfiltrirte, über Schwefelsäure trocknete und direct analysirte. Sie erwiesen sich als die Substanz $CH_4N_2O_2$ (s. unten).

Den Rest der ätherischen Lösungen verdampfte ich auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur, bis er syrupdick war. Es schied sich beim Reiben mit dem Glasstab ein graues Pulver ab, das ich abfiltrirte, etwas mit absolutem Alkohol auswusch und wieder in möglichst wenig absolutem Alkohol unter Erwärmen auflöste, filtrirte und krystallisiren ließ. Es schieden sich beim Erkalten kleine Rosettchen ab, die ich ebenfalls analysirte und die ebenfalls die Zusammensetzung $CH_4N_2O_2$ hatten (s. unten).

Auf die eben beschriebene Weise ist der Körper gewonnen, den ich weiter unten als Hydroxylharnstoff näher beschreiben werde. Derselbe scheint sehr leicht veränderlicher Natur zu sein, was sowohl aus dem bereits erwähnten Mißlingen der ersten Versuche zu seiner

Darstellung, als auch aus dem später zu beschreibenden chemischen Verhalten hervorgeht.

Namentlich erscheint es von Wichtigkeit, bei der Darstellung die Anwendung wässriger Lösungen möglichst zu vermeiden, deshalb gleich von vornherein mit ganz concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und cyansaurem Kalium zu arbeiten. Eine Darstellung, bei welcher dieser Umstand vernachlässigt wurde, lieferte mir statt des gewünschten Hydroxylharnstoffs andere Produkte, darunter namentlich ein sehr wohl charakterisirtes, dessen Zusammensetzung der Formel $C_2H_5N_3O_3$ entspricht. Ich will hier diese Darstellung, weiter unten die Produkte derselben näher beschreiben.

Ich hatte mit lange nicht so concentrirten Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und cyansaurem Kalium gearbeitet, hatte das Filtrat, welches ich nach dem Ausfällen des schwefelsauren Kaliums durch absoluten (käuflichen) Alkohol erhielt, wenn auch sehr vorsichtig, auf dem Wasserbade eingeengt und erst dann wiederholt mit absolutem Aether versetzt. — Dadurch schied sich unter den ätherischen Lösungen eine syrupartige Schicht ab. — Die ätherischen Lösungen hatte ich bei möglichst gelinder Temperatur theilweise abdestillirt und ließ den Rest an der Luft und schließlich über Schwefelsäure verdunsten. Aus der concentrirten Lösung schieden sich Krystallmassen ab unter gleichzeitiger Gasentwickelung, wobei Ammoniak durch Geruch und Lackmuspapier zu erkennen war. Die Krystalle waren etwas grünlich gefärbt; dieselben wurden fein zerrieben, in einem Gemisch von 4 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, wobei ein grüngefärbter Rückstand blieb, den ich abfiltrirte und die hellgelbgefärbte Lösung auf dem Wasserbade erkalten ließ. Es schieden sich weiße Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren zur Formel $C_2H_5N_3O_3$ führten (s. unten).

Die syrupartige Schicht, welche sich unter den ätherischen Lösungen bildete, wurde gehörig geschüttelt, wodurch sich nach mehreren Tagen Krystalle absetzten, die ich abfiltrirte, etwas abwusch und direct verbrannte. Die Analyse derselben ergab 15,2 % Kohlenstoff

und 5,8 % Wasserstoff. Da der Hydroxylharnstoff 15,8 % Kohlenstoff und 5,3 % Wasserstoff erfordert, so schloß ich daraus, daß die erhaltene Substanz unreiner Hydroxylharnstoff sei. Ich versuchte deshalb die noch gefärbten Krystalle aus Wasser umzukrystallisiren. Beim Umkrystallisiren wurden indeß nur gewöhnlicher Harnstoff und andere, nicht von einander zu trennende Zersetzungsproducte erhalten.

Die Mutterlauge wurde über Schwefelsäure weiter eingeengt. Unter Gasentwickelung, wobei Ammoniak deutlich zu erkennen war, schied sich eine Krystallkruste ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser eine weiße, filzig aussehende Substanz lieferte. Die Quantität derselben war nicht ausreichend zu einer eingehenden Untersuchung. Ich habe indeß wahrscheinlich gemacht, daß die Zusammensetzung der Formel $C_2 H_5 N_3 O_4$ entspricht (s. unten).

Schließlich will ich noch bemerken, daß ich bei allen meinen Versuchen das Auftreten einer röthlich-gelben Substanz beobachtet habe; ich erhielt mehrere Male schöne, kleine, weingelbe, glänzende Nädelchen, jedoch in zu geringer Menge, als daß ich sie hätte analysiren können.

Es ergiebt sich demnach aus dem bisher Mitgetheilten, daß durch Vereinigung von einem Molekül Cyansäure mit einem Molekül Hydroxylamin Hydroxylharnstoff $C H_4 N_2 O_2$ entsteht.

Der Körper $C_2 H_5 N_3 O_3$, dessen Existenz ich ebenfalls mit Sicherheit nachgewiesen habe, steht in sehr einfacher Beziehung zum Hydroxyl-Harnstoff. Aus 2 Molekülen Harnstoff entsteht durch Austritt von einem Molekül Ammoniak Biuret:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{2\, C H_4 N_2 O} - N H_3 = \underset{\text{Biuret}}{C_2 H_5 N_3 O_2}$$

In ganz ähnlicher Weise entsteht die Substanz $C_2 H_5 N_3 O_3$ aus 2 Molekülen Hydroxylharnstoff durch Austritt von einem Molekül Hydroxylamin:

$$\underset{\text{Hydroxylharnstoff}}{2\, C H_4 N_2 O_2} - N H_3 O = C_2 H_5 N_3 O_3$$

Ich will daher den Körper $C_2H_5N_3O_3$ Hydroxyl=Biuret nennen.

Auch die Bildung eines Körpers $C_2H_5N_3O_4$ erklärt sich leicht durch die Gleichung:

$$2\ CH_4N_2O_2 - NH_3 = C_2H_5N_3O_4$$

Hydroxyl=Harnstoff.

Wenn ich auch die Zusammensetzung des letztgenannten Körpers noch nicht mit aller Sicherheit ermittelt habe, so scheinen mir doch die Beobachtungen über denselben wichtig genug, um dieselben schließlich mitzutheilen.

Die Bildung des ebenfalls beobachteten Harnstoffs kann nicht auffallen, wenn man bedenkt, daß Harnstoff entsteht, wenn Cyansäure mit Ammoniak zusammenkommt, und wie leicht kann sich nicht ein Theil des Hydroxylamins zersetzt haben, wie leicht kann sich nicht ein Theil der so leicht zersetzlichen Cyansäure zersetzt haben unter Bildung von Ammoniak.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der einzelnen Körper über.

Hydroxyl-Harnstoff.

Die Darstellung dieser Substanz habe ich oben S. 22 u. s. w. hinreichend genau angegeben.

Sie ist von weißer Farbe, in Wasser und Alkohol löslich; aus alkoholischer Lösung durch Aether fällbar. Die so erhaltenen Kryställchen erscheinen, unter dem Mikroskop betrachtet, als rhombische Blättchen, deren spitze Winkel zuweilen in der Art abgestumpft sind, daß Formen herauskommen, die in ihren Winkeln mit einem regelmäßigen Sechseck annähernd übereinstimmen. Die Lösungen färben Lackmuspapiere nicht. Der Hydroxylharnstoff schmilzt bei C. 130°, entwickelt weiter erhitzt ziemlich stürmisch Gas, worunter Ammoniak und Blausäure zu erkennen ist, hinterläßt bis C. 200° erhitzt eine klare Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch zu einem weißen Körper erstarrt, der bei noch höherer Temperatur ebenfalls

zersetzt wird und eine farblose Substanz hinterläßt, die erst in sehr hoher Temperatur in krystallinisch erscheinenden Flitterchen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen.

Erhitzt man den Hydroxyl-Harnstoff mit Kalihydrat, so zersetzt er sich, Ammoniak kann man unter den auftretenden Gasen durch den Geruch sehr deutlich erkennen.

Rothe, rauchende Salpetersäure zersetzt den Hydroxyl-Harnstoff unter Gasentwickelung sehr stürmisch.

Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine schöne, blauviolette Färbung, die durch Kochen oder beim Stehen an der Luft bald verschwindet. Die alkoholische Lösung des Hydroxyl-Harnstoffs giebt ebenfalls bei kleinen Mengen Eisenchlorid eine schön blauviolette Färbung, bei größeren Mengen eine schwarze, bei großer Verdünnung dunkelgrüne Färbung. Diese Färbungen halten sich an der Luft. Sie verschwinden alle augenblicklich auf Zusatz eines Tropfens Salz- oder Salpetersäure.

Der Hydroxyl-Harnstoff reducirt in Lösung mit Leichtigkeit verschiedene Metalloxyde oder Metallsalze. Er theilt diese Eigenschaft mit dem Hydroxylamin selbst und mit mehreren anderen Derivaten des Hydroxylamins.

Mit salpetersaurem Silber entsteht direct keine Fällung, nach kurzer Zeit trübt sich jedoch die Flüssigkeit, es scheidet sich Silber ab; erhitzt man, so erhält man einen Silberspiegel. Auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung scheidet sich augenblicklich das Silber ab.

Setzt man zu der wässrigen Lösung der Substanz eine kleine Menge einer Kupferoxydlösung, dann einige Tropfen Kali- oder Natronlauge hinzu und erhitzt, so wird das Kupferoxyd unter bedeutender Gasentwickelung zu rothem Kupferoxydul reducirt.

Ebenso wird das gelbe Quecksilberoxyd mit der wässrigen Lösung der Substanz gekocht zu metallischem Quecksilber unter Gasentwickelung reducirt. Nach vollendeter Einwirkung hinterläßt das Filtrat beim Abdampfen auf dem Wasserbade keinen Rückstand.

Auch die Chromsäure wird zu grünem Chromoxyd reducirt,

was man beobachten kann, wenn man z. B. zu der Lösung von Hydroxyl=Harnstoff doppelt chromsaures Kali setzt und dann erhitzt. Rascher noch tritt die Reduction bei Gegenwart von Schwefelsäure ein.

Kocht man Kupferoxyd im Ueberschuß mit der wässrigen Lösung der Substanz und filtrirt ab, so setzt sich beim Erkalten der klaren, hellgrünen Lösung ein hellgrüner, flockiger Niederschlag ab, in dem ich unter dem Mikroskop keine Krystalle wahrnehmen konnte.

Die Analysen, welche ich vom Hydroxyl=Harnstoff ausgeführt habe und aus denen sich die Formel des Hydroxyl=Harnstoffs zu $CH_4N_2O_2$ berechnet, ergaben Folgendes:

Bei der Kohlen= und Wasserstoffbestimmung wurde die Substanz sehr gut mit Kupferoxyd gemischt, eine Kupferspirale vorgelegt und schließlich Luft übergeleitet.

I. Die Substanz ist direct durch Fällen mit Aether erhalten (s. S. 23 Z. 21).

1) 0,2692 gr. angewandte Substanz gab 0,1650 Kohlensäure und 0,1438 Wasser, entsprechend 16,7 % Kohlenstoff und 5,9 % Wasserstoff.

2) 0,2858 gr. Substanz gaben 94 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 22 ° und 756 mm., entsprechend 37,0 % Stickstoff.

II. Da in der ersten Analyse der Kohlen= und Wasserstoffgehalt nicht sehr gut paßten, so löste ich die Substanz in sehr wenig absolutem Alkohol und fällte wieder durch absoluten Aether:

3) 0,1885 gr. angewandte Substanz gab 0,1159 Kohlensäure und 0,0972 Wasser, entsprechend 16,7 % Kohlenstoff und 5,7 % Wasserstoff.

III. Die Substanz ist in Rosettchen aus alkoholischer Lösung krystallisirt (s. S. 23 Z. 29):

a. erste Krystallisation:

4) 0,1966 gr. angewandte Substanz gab 0,1182 Kohlensäure und 0,0945 Wasser, entsprechend 16,3 % Kohlenstoff und 5,3 % Wasserstoff;

b. zweite Krystallisation:

5) 0,2292 gr. angewandte Substanz gab 0,1397 Kohlensäure und 0,1198 Wasser, entsprechend 16,6 % Kohlenstoff und 5,7 % Wasserstoff.

6) 0,2741 gr. Substanz gaben 89 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 19,5 ° und 749,5 mm., entsprechend 36,82 % Stickstoff.

Berechnet:			Gefunden: 1	2	3	4	5	6
C	12	15,79	16,7	—	16,7	16,3	16,6	—
H_4	4	5,26	5,9	—	5,7	5,3	5,7	—
N_2	28	36,84	—	37,0	—	—	—	36,82
O_2	32	42,11	—	—	—	—	—	—
	76	100,00						

Sämmtliche Analysen ergeben einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt, was auf eine kleine Verunreinigung schließen läßt. Ich habe indessen bei der großen Veränderlichkeit der Substanz darauf verzichten müssen, eine Reinigung durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisiren vorzunehmen.

Es ist mir nicht gelungen, Salze des Hydroxyl-Harnstoffs darzustellen.

Eine Auflösung desselben in Salpetersäure wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunstet. Gegen Ende des Abdunstens entwickelte die Flüssigkeit etwas Gas, es bildete sich ein krystallinischer Rückstand, der sich bei näherer Prüfung als salpetersaures Ammoniak erwies.

Eine Auflösung von Hydroxyl-Harnstoff in Salzsäure hinterließ bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure ebenfalls einen krystallinischen Rückstand, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Alkohol ein vollständig salzsäurefreies Produkt erhalten wurde, welches aber nicht mehr die für den Hydroxyl-Harnstoff charakteristische Färbung mit Eisenchlorid zeigte; also auch hier tritt Zersetzung desselben ein.

Hydroxyl-Biuret.

Die Darstellung dieses Körpers s. S. 24 u. f. f.

Die Substanz ist von weißer Farbe, nicht gerade leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Wasser; in absolutem Alkohol löst sie sich, selbst beim Kochen, schwierig; in wässrigem Alkohol ist sie leichter löslich. Aus alkoholischer Lösung, der etwas Aether zugesetzt ist, krystallisirt sie in mikroskopisch vierseitigen, schiefen rhombischen Prismen. Gegen Lackmuspapiere verhalten sich die Lösungen völlig indifferent. Sie schmilzt bei 134 ° und erleidet dann plötzliche Zersetzung. Unter den Zersetzungsprodukten läßt sich Ammoniak durch den Geruch deutlich erkennen, wie auch Cyanammonium durch die gewöhnlichen Reagenzien nachweisbar ist. Erhitzt man die Substanz in einem Röhrchen über der Gasflamme, so bleibt schließlich ein weißer sublimirbarer Körper zurück.

Erhitztes Kalihydrat zersetzt das Hydroxylbiuret. Ammoniak ist unter den Zersetzungsproducten deutlich zu erkennen.

Ebenso zersetzt rothe, rauchende Salpetersäure die Substanz unter Gasentwickelung.

Mit Eisenchlorid giebt die Substanz keine charakteristische Färbung; die Lösung färbt sich nur weingelb.

Salpetersaures Silber zeigt in der Kälte keine Einwirkung; läßt man aber die gemischten Flüssigkeiten lange stehen oder erwärmt, so bildet sich ein weißer, am Licht sich bald dunkel färbender flockiger Niederschlag. Dieser Niederschlag löst sich in Ammoniak, die Lösung läßt jedoch sogleich beim Erhitzen, oder nach längerer Zeit beim Stehen einen grauen Niederschlag fallen, während sich ein sehr schöner Metallspiegel abscheidet.

Kalische Kupferlösungen werden beim Erwärmen reducirt, ebenso auch das gelbe Quecksilberoxyd.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung des Hydroxylbiurets Kupferoxyd im Ueberschuß und läßt längere Zeit kochen und filtrirt

ab, so scheiden sich aus der Lösung sehr kleine Kryställchen ab, die ich aber unter dem Mikroskop nicht deutlich erkennen konnte. Trägt man dagegen Kupferoxyd nicht im Ueberschuß in die wässrige Lösung ein und erhitzt nur kurze Zeit bis zum Sieden, so verbindet sich das Kupferoxyd direct mit der Substanz, es entsteht ein hellgrüner Niederschlag, der, unter dem Mikroskop betrachtet, haarförmige Gebilde, die zu Büscheln und sternförmigen Gruppen verbunden sind, bildet, ähnlich wie der in der Natur vorkommende Haarkies.

Aus der Analyse, welche ich von der Substanz ausgeführt habe, berechnet sich die Formel: $C_2 H_5 N_3 O_3$.

Ich mischte die Substanz sehr gut mit Kupferoxyd und verbrannte bei vorgelegter Kupferspirale.

1) 0,2723 gr. angewandte Substanz gab 0,2040 Kohlensäure und 0,1100 Wasser, entsprechend 20,2 % Kohlenstoff und 4,5 % Wasserstoff.

2) 0,3163 gr. Substanz gaben 99 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 20 ° und 755 mm., entsprechend 35,5 % Stickstoff.

	Berechnet:		Gefunden:	
C_2	24	20,2	20,2	—
H^5	5	4,2	4,5	—
N_3	42	35,3	—	35,5
O_3	48	40,3	—	—
	119	100,0		

In der Absicht, das salzsaure Salz dieser Verbindung darzustellen, löste ich einen Theil in Wasser und setzte wässrige Salzsäure zu, ließ das Ganze über Schwefelsäure und Kalihydrat, letzteres zur Absorption der Salzsäuredämpfe abdunsten und krystallisirte durch absoluten Alkohol um. Es schieden sich aus der alkoholischen Lösung rosettartig gruppirte Krystallgruppen ab, die ich abfiltrirte und auswusch. — Nach dem Auswaschen ließ sich kein Chlor mehr darin nachweisen. Die Analyse führte zur Formel des Hydroxyl-Harnstoffs.

0,2035 gr. angewandte Substanz gab 0,1218 Kohlensäure

und 0,0987 Wasser, entsprechend 16,3 % Kohle und 5,3 % Wasserstoff.

0,2504 gr. Substanz gaben 81 CC. Stickgas, feucht gemessen bei 19 ° und 758,5 mm., entsprechend 37,1 % Stickstoff.

Der Hydroxyl-Harnstoff verlangt, wie ich oben angegeben habe:

Kohlenstoff = 15,79 %, Wasserstoff = 5,26 %,

Stickstoff = 36,84 %.

Der so erhaltene Hydroxyl-Harnstoff zeigte ebenfalls die charakteristische Reaction mit Eisenchlorid.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Hydroxylbiuret muß also eine Zersetzung der Art stattgefunden haben, daß aus 1 Mol. Hydroxylbiuret 1 Mol. Cyansäure ausgetreten ist.

$$C_2 H_5 N_3 O_3 - CHNO = CH_4 N_2 O_2.$$

Da sich nun die Cyansäure in Gegenwart von Wasser sehr bald in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, so mußte ich im Filtrate Chlorammonium (die Salzsäure deplacirte natürlich die Kohlensäure) nachweisen können, was mir auch nach dem Abdampfen des Filtrats auf dem Wasserbade vermittelst der gewöhnlichen Reagenzien sehr wohl gelang.

Die Bildung von Hydroxylharnstoff aus Hydroxylbiuret durch Einwirkung von Salzsäure steht in einem scheinbaren Widerspruch mit der Zersetzbarkeit des Hydroxylharnstoffs durch Salzsäure. Allein es ist leicht erklärlich, daß die Reaction in einem gewissen Stadium nur so weit fortgeschritten war, daß ein Theil des Hydroxylharnstoffs noch unzersetzt war.

Es ist wohl hier am Platze, darauf hinzuweisen, daß das Biuret nach Finkh's Versuchen durch salzsaures Gas in ganz anderer Weise zersetzt wird, nämlich in Guanidin und Kohlensäure:

Biuret — Guanidin — Kohlensäure

$$C_2 H_5 N_3 O_2 + = CH_5 N_3 + CO_2.$$

Den Körper der Formel

$$C_2 H_5 N_3 O_4$$

habe ich auf die S. 36 angegebene Weise erhalten. Er ist von weißer Farbe, löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser; in absolutem Alkohol und auch in verdünntem löst er sich, selbst beim Kochen, sehr schwierig. Er krystallisirt in rosettartigen, filzigen Gruppen, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus feinen Nadeln bestehen. Die Lösungen färben rothes Lackmuspapier blau. Der Schmelzpunkt liegt bei 105 °; bei 115—120 ° fängt die Substanz an sich zu zersetzen und unter den Zersetzungsproducten ist Ammoniak deutlich zu erkennen. Ueber freiem Feuer in einem Proberöhrchen erhitzt, bleibt schließlich ein weißer, sublimirbarer Rest.

Mit Eisenchlorid giebt die Substanz, selbst in sehr großer Verdünnung eine intensiv rothe Färbung; sie erinnert an die Färbung, welche Rhodanwasserstoffsäure und die Lösungen von Rhodaniden in Wasser oder verdünnten Säuren, Meconsäure und Essigsäuresalze alkalischer Basen mit Eisenchlorid geben. Sie schließt sich insofern an Letztere an, als sie auf Zusatz von Salzsäure sogleich heller wird, wie überhaupt die rothe Farbe auf Zusatz von Mineralsäuren und mehreren organischen Säuren, wie Oxal-, Wein- und Essigsäure, verschwindet.

Mit salpetersaurem Silber giebt die Substanz sogleich einen weißen Niederschlag, der sich am Licht augenblicklich schwärzt, hält man das Licht ab, so ist es möglich, den weißen Niederschlag in Ammoniak zu lösen, kocht man diese Lösung, so scheidet sich das Silber, häufig als Spiegel, ab.

Kalische Kupferlösungen werden beim Erwärmen reducirt, ebenso gelbes Quecksilberoxyd und Chromsäure in Gegenwart von Schwefelsäure.

Mit überschüssigem Kupferoxyd gekocht, heiß abfiltrirt, entsteht eine hellgrüne Flüssigkeit, die beim Erkalten und nach längerem Stehen hellgrüne Kryställchen abscheidet, die auch die Gestalt haarförmiger Büschel haben.

Zur Feststellung der Formel kann ich nur die Kohlen- und

Wasserstoffbestimmungen anführen, da die Stickstoffbestimmung verunglückte und aus Mangel an Material nicht wiederholt werden konnte. Die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung sprechen für die Formel:

$$C_2 H_5 N_3 O_4.$$

0,28 gr. angewandte Substanz gab 0,1818 Kohlensäure und 0,1062 Wasser, entsprechend 17,72 % Kohlenstoff und 4,21 % Wasserstoff.

		Berechnet:	Gefunden:
C_2	24	17,8	17,7
H_5	5	3,7	4,2
N_3	42	31,1	
O_4	64	47,4	

Nach Vorversuchen, welche ich im Kleinen anstellte, schien das salpetersaure Salz gut zu krystallisiren. Ich löste deshalb einen Theil der Substanz in Wasser, setzte Salpetersäure zu (wobei, vielleicht durch Verunreinigung, sich das Ganze roth färbte), und ließ über Schwefelsäure verdunsten, während ich gleichzeitig zur Aufnahme der Salpetersäuredämpfe Kalihydrat neben die Schwefelsäure stellte. Die entstandene Krystallkruste wusch ich mit absolutem Alkohol ab (wodurch sich die rothe Farbe gänzlich verlor) und krystallisirte mehrere Male aus Wasser um. Längere Zeit wurden die Krystalle über Schwefelsäure getrocknet und die Stickstoffbestimmung, welche mir noch zugleich eine Bestätigung für die oben aufgestellte Formel $C_2 H_5 N_3 O_4$ liefern sollte, ausgeführt. Ich hätte, wenn sich wirklich das salpetersaure Salz: $C_2 H_5 N_3 O_4, H N O_3$ gebildet hätte, 31,1 % Stickgas finden müsseu, aber 0,2636 gr. Substanz gaben 64,3 CC., Stickgas, feucht gemessen bei 23 ° und 750 mm., entsprechend 27,05 % Stickstoff.

Dieses Resultat bewies mir deutlich, daß eine Zersetzung vor sich gegangen war. Ich führte deshalb noch eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung aus.

0,2725 gr. angewandte Substanz gab 0,0897 Kohlensäure

und 0,0795 Wasser, entsprechend 8,9 % Kohlenstoff und 3,3 % Wasserstoff.

Aus diesen Daten läßt sich am einfachsten die Formel $CH_5N_3O_6$ berechnen.

	Berechnet:		Gefunden:	
C	12	7,7	8,9	—
H_5	5	3,2	3,3	—
N_3	42	27,1	—	27,05
O_6	96	62,0	—	—
	155	100,0		

Die Verbindung $CH_5N_3O_6$ zeigte die Reactionen salpetersaurer Salze. Fassen wir sie als ein solches auf, so wird ihre Formel zu $CH_4N_2O_3$, HNO_3.

Demnach wäre durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Körper $C_2H_5N_3O_4$ ein Molekül Cyansäure ausgetreten:

$$C_2H_5N_3O_4 - CHNO = CH_4N_2O_3$$

und die entstehende Verbindung $CH_4N_2O_3$ hätte sich mit Salpetersäure verbunden.

Ist diese Annahme richtig, so mußte sich jedenfalls im Filtrat des analysirten Salzes salpetersaures Ammoniak nachweisen lassen, was mit der größten Leichtigkeit zu bewerkstelligen war.

Das Austreten von 1 Mol. Cyansäure aus dem Körper $C_2H_5N_3O_4$ durch die Einwirkung von Salpetersäure entspricht genau dem Austreten von 1 Mol. Cyansäure aus dem Hydroxylbiuret durch die Einwirkung von Salzsäure. Allein sehr auffallend muß es erscheinen, daß der Körper $CH_4N_2O_3$ sich mit Salpetersäure verbindet, daß die Verbindung $C_2H_5N_3O_4$ alkalisch reagirt, während weder der Hydroxylharnstoff, noch das Hydroxylbiuret eine alkalische Reaction zeigen.

Jedenfalls verdienen diese Verhältnisse eine genauere Untersuchung; ich theile die Beobachtungen über die zuletzt beschriebenen Substanzen weniger als vollkommen abgeschlossene mit, als vielmehr

als solche, welche bei einer weiteren Fortführung der Untersuchung jedenfalls in's Auge zu fassen sind.

Das so erhaltene Salz $CH_4N_2O_3$, HNO_3 ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, krystallisirt in langen, spießigen Nadeln; schmilzt bei 145 °; färbt Eisenchlorid roth; reducirt kalische Kupferlösungen, aber schwieriger, wie die übrigen beschriebenen Körper; giebt mit salpetersaurem Silber, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak, einen Niederschlag, sondern erst beim Kochen scheidet sich das Silber metallisch ab.